

FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000026710
Publication date: 2000-01-25
Inventor: HIGASHIJIMA TOSHIYUKI; MURAMATSU SHIGERU
Applicant: MITSUBISHI ENG PLAST CORP
Classification:
- International: C08K5/521; C08K5/524; C08L67/02; C08L71/12; C08L25/02; C08L69/00;
C08L27/12; C08L67/02; C08K3/00; C08K3/34; C08K5/3477
- european:
Application number: JP19980194116 19980709
Priority number(s): JP19980194116 19980709

Abstract of JP2000026710

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant polyester resin composition having excellent mechanical properties and flowability, while maintaining a high flame retardancy. **SOLUTION:** This flame-retardant polyester resin composition comprises the following components (A) to (H). (A) A polyester resin: 95-50 pts.wt., (B) a polyphenylene ether resin: 4-40 pts.wt., (C) a styrenic resin: 1-10 pts.wt., (D) a solubilizing agent: 0.05-10 pts.wt., (E) a phosphate ester compound: 2-45 pts.wt., (F) a reinforcing filler: 0-150 pts.wt., (G) a dropping-preventing agent: 0.001-15 pts.wt., and (H) melamine cyanurate: 0-45 pts.wt., wherein the amounts of the components (D) to (H) are based on 100 pts.wt. of the total amount of the components (A) to (C), respectively.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26710

(P2000-26710A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl'

C 08 L 67/02

C 08 K 3/00

3/34

5/3477

5/521

識別記号

F I

テーマコード(参考)

4 J 0 0 2

C 08 L 67/02

C 08 K 3/00

3/34

5/3477

5/521

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平10-194116

(22)出願日

平成10年7月9日(1998.7.9)

(71)出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72)発明者 東島 利之

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 嘉司

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高い難燃性を維持しながら、機械的性質、流动性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供す

る。

【構成】 下記成分 (A) ~ (H) を含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物。

(A) ポリエステル樹脂	9.5~5.0重量部
(B) ポリフェニレンエーテル樹脂	4~4.0重量部
(C) スチレン系樹脂	1~1.0重量部
成分 (A) 、成分 (B) および成分 (C) の合計 100重量部に対して、	
(D) 相溶化剤	0.05~1.0重量部
(E) リン酸エステル化合物	2~4.5重量部
(F) 強化充填剤	0~1.5重量部
(G) 滴下防止剤	0.001~1.5重量部
(H) シアヌル酸メラミン	0~4.5重量部

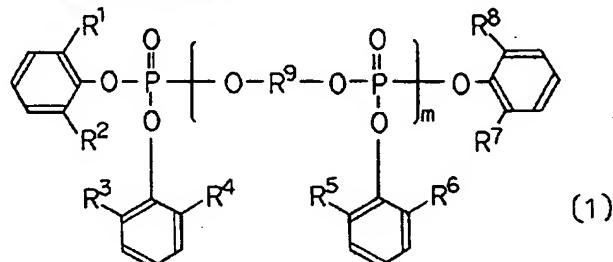
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)～(H)を含有してなる

(A) ポリエステル樹脂	9.5～50重量部
(B) ポリフェニレンエーテル樹脂	4～40重量部
(C) スチレン系樹脂	1～10重量部
成分(A)、成分(B)および成分(C)の合計100重量部に対して、	
(D) 相溶化剤	0.05～10重量部
(E) リン酸エステル化合物	2～45重量部
(F) 強化充填剤	0～150重量部
(G) 滴下防止剤	0.001～15重量部
(H) シアヌル酸メラミン	0～45重量部

【請求項2】 成分(D)相溶化剤が、亜リン酸トリエスチル又はポリカーボネート樹脂である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

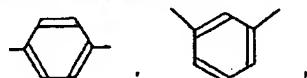
【請求項3】 成分(E)リン酸エステル化合物が、一



(R¹～R⁸は、H原子または炭素数1～6のアルキル基であり、mは0または1以上4以下の整数である。R⁹

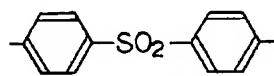
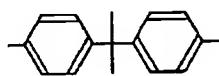
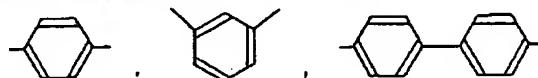
般式(1)で表されるリン酸エステル化合物である請求項1又は2記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



は以下から選ばれる構造を示す。)

【化2】



【請求項4】 成分(G)滴下防止剤として、層状硅酸塩を0.1～15重量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 成分(G)滴下防止剤として、フッ素樹脂を0.001～10重量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 成分(A)ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 成分(C)スチレン系樹脂が、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレンまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリエス

テル樹脂組成物に関し、詳しくは優れた機械的性質、流動性を有し、且つ難燃性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車部品、電気部品、電子部品等の射出成形部品に熱可塑性ポリエステル樹脂が幅広く使用されているが、上記用途において機械的性質・成形性のみならず、高度な難燃性を有する材料が要求されるようになっている。従来ポリエスチル樹脂用の難燃剤としては、臭素または塩素系の有機難燃剤が広く用いられているが、燃焼時に毒性かつ腐食性の臭化水素または塩化水素ガスや黒煙を多量に発生するという欠点を有している。

【0003】非臭素系または非塩素系難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの含水無機化合物が知られているが、これらの含水無機化合物は臭素系または塩素系難燃剤に比較して難燃効果が低いため、高い難燃性を有する製品を製造するためには、樹脂に対し多量に添加する必要があり、そのために機械的性質や成形性を著しく悪化させるという欠点を有していた。

【0004】またトリアジン環を有する窒素化合物を使用する方法（特公昭58-5939号公報、特公昭60-33850号公報）も知られているが、難燃効果が低いのみならず成形品の機械的性質を著しく低下させたり、金型汚染や樹脂表面にブリードアウトするなどの問題を有していた。さらに、非臭素系または非塩素系難燃剤としては種々のリン化合物も知られている。

【0005】赤リンは難燃効果が大きいため比較的少量添加で高い難燃性の発現が可能ではあるものの、製品が赤色に着色すること、高温高湿下ではポリエステル樹脂の機械的性質を極端に低下させることなど実用面でも不充分であった。またリン酸エステル系難燃剤を用いる方法（特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報等）も種々知られているが、臭素系または塩素系難燃剤に比較して難燃効果が不充分なため高レベルの難燃性の発現には樹脂に対し多量に添加する必要があり、これによる樹脂の結晶性の大幅な低下が機械的性質や成形性を著しく悪化させたり、リン酸エステル系難燃剤がポリエステル樹脂の耐加水分解性を極端に低下させるという欠点を有していた。また高い難燃性を発現するため多量に添加されたリン酸エステル系難燃剤が成形時に激しくプレートアウトするだけでなく製品表面に

(A) ポリエステル樹脂	9.5~50重量部
(B) ポリフェニレンエーテル樹脂	4~40重量部
(C) スチレン系樹脂	1~10重量部
成分(A)、成分(B)および成分(C)の合計100重量部に対して、	
(D) 相溶化剤	0.05~10重量部
(E) リン酸エステル化合物	2~45重量部
(F) 強化充填剤	0~150重量部
(G) 滴下防止剤	0.001~15重量部
(H) シアヌル酸メラミン	0~45重量部

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明における(A)ポリエステル樹脂としては、少なくとも1種の2官能性カルボン酸成分と少なくとも1種のグリコール成分またはオキシカルボン酸の重結合により得られる熱可塑性ポリエステルが挙げられ、固有粘度は、好ましくは0.50以上である。2官能性カルボン酸成分の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P,P-ジフェニルジカルボン酸、P,P-ジフェニルエーテルカルボン酸、アジピン

もブリードアウトし、外観不良や接点不良の原因ともなっていた。

【0006】特開昭60-47056号公報には、こうしたリン酸エステル難燃剤の低い難燃効果を補うべく、熱可塑性線状ポリエステル樹脂、有機リン酸エステルに加えてポリフェニレンエーテル樹脂、臭素系または塩素系難燃剤からなる難燃性ポリエステル組成物が開示されているが、臭素系または塩素系難燃剤による燃焼時の刺激性ガス、多量の黒煙の発生等の問題を抱えていた。また特開平5-339493号公報には、飽和ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、赤リンからなる難燃性ポリエステル組成物が開示されているが、赤リンは熱安定性に劣り、また製品が赤色に着色することなど依然として実用面でも不充分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において本発明は前記した従来技術の欠点を解消すべくなされたものである。本発明は、臭素原子や塩素原子を含有しない難燃剤を使用することで、成形加工時の腐食性ガスの発生を抑制し、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生を飛躍的に抑制し、機械的性質、流動性に優れ、且つ難燃性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について銳意検討を重ねた結果、特定構造を持つ特定成分からなるポリエステル樹脂組成物が優れた難燃性、機械的性質、流動性を有することを見出し、本発明に到った。すなわち本発明の要旨は、下記成分(A)～(H)を含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物に存する。

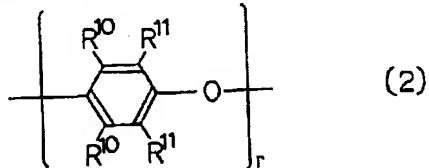
40	酸、セバシン酸、ドデカン2酸、スペリン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げることができ、中でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にはテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルが好ましい。
50	【0010】グリコール成分の具体例としては、一般式、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ (q は2~20の整数) で表される α 、 ω -アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキ

シエチレングリコール、ポリオキシテトラメトレングリコール、またはこれらのエステル形成性誘導体等を挙げることができ、中でもエチレングリコール、1, 4-ブタジオール等の α , ω -アルキレングリコールが好ましく、特に、1, 4-ブタジオールが好ましい。オキシカルボン酸の具体例としては、オキシ安息香酸、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などを挙げることができる。またこののようなポリエステルを形成する全酸成分または全ジオール成分の70mol%以上が単一成分であれば任意の共重合体であっても良い。さらにこのようなポリエステル60重量%以上とポリカーボネート、ABS樹脂等の他の熱可塑性重合物40重量%以下との混合物であっても本発明に適用することができる。

【0011】本発明における(B)ポリフェニレンエーテル樹脂としては、下記一般式(2)で示される構造を有する単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0012】

【化3】



【0013】式中、R¹⁰は水素原子、または第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基を表し、R¹¹は第一級あるいは第二級のアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基を表わす、rは10以上の整数を表す。第一級アルキル基としては、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-アミル、イソアミル、2-メチルブチル、n-ヘキシリル、2, 3-ジメチルブチル、2, 3-もしくは4-メチルペンチルまたはヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例としては、イソブロピル、sec-ブチルまたは1-エチルブロピルである。好適なPPEの単独重合体としては、例えば2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、上記単位と2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位との組み合わせからなるランダム共重合体である。

【0014】PPEの固有粘度は、クロロホルム中で測定した30°Cにおける測定で、好ましくは0.2~0.8dL/gであり、より好ましくは0.25~0.7dL/gのものであり、特に好ましくは0.3~0.6dL/gである。固有粘度が0.2dL/g未満では組成物の耐衝撃性が不充分となり、0.8dL/gを超えるとゲル成分が多く、成形品外観が悪化する。

【0015】本発明における(C)ステレン系樹脂としては、芳香族ビニル化合物から誘導される繰り返し単位

を50重量%以上含む重合体及び共重合体が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、ステレン、 α -アルキル置換ステレン、核アルキル置換ステレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物以外のモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどが挙げられる。ステレン系樹脂としては、ゴムで変性されていてもよく、ゴムとしては、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、エチレン-プロピレン共重合体などが挙げられる。ステレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、ABS樹脂、MBS樹脂、AS樹脂などが挙げられ、好ましくは、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0016】成分(A)ポリエステル樹脂、成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂および成分(C)ステレン系樹脂の比率は、成分(A)が95~50重量部、成分(B)が4~40重量部、成分(C)が1~10重量部であって、成分(A)、(B)および(C)の合計が100重量部である。成分(B)の比率が4重量部未満であると組成物の難燃性や耐加水分解性が不充分になり、40重量部を越えると組成物の流動性や耐薬品性が著しく低下する。成分(C)の比率が1重量部未満であるとステレン系樹脂の発泡による断熱相の形成による難燃性の向上が不十分であり、10重量部を越えると垂れ落ち着火が起こりやすく難燃性が低下する。成分(A)ポリエステル樹脂、成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂および成分(C)ステレン系樹脂の比率は、好ましくは、成分(A)が92~55重量部、成分(B)が7~45重量部、成分(C)が1~10重量部であり、より好ましくは、成分(A)が90~60重量部、成分(B)が9~30重量部、成分(C)が1~10重量部であって、成分(A)、(B)および(C)の合計が100重量部である。

【0017】成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂と成分(C)ステレン系樹脂の比率は、好ましくは重量比で99対1~65対35である。成分(C)の比率が少なすぎるとステレン系樹脂の発泡による断熱相の形成による難燃性の向上が不十分になりやすく、多すぎても垂れ落ち着火が起こりやすく難燃性が低下しやすい。

【0018】本発明における(D)相溶化剤は、ポリエステル樹脂中ににおけるポリフェニレンエーテル樹脂とステレン系樹脂の分散性を向上させる化合物であり、ポリカーボネート樹脂やカルボキシル基、カルボン酸エster基、酸アミド基、イミド基、酸無水物基、エポキシ基、オキサブリニル基、アミノ基、水酸基を一つ以上有する化合物や亜リン酸エステル化合物等が挙げられる。中でも組成物の耐加水分解性、結晶性、機械的物性、難燃性の観点から、好ましくは亜リン酸エステルおよびポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0019】亜リン酸エステルにおいては、亜リン酸ト

7

リエステルが好ましく、特には下記の一般式(3)、
(4)で表される亜リン酸トリエステルが好適に用いられる。

【0020】

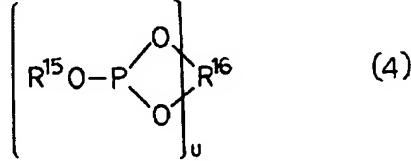
【化4】



【0021】式中のR¹²～R¹⁴は各々炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～30の置換又は非置換アリール基を示す。R¹²～R¹⁴はO原子、N原子、S原子を含んでいてもよい。一般式(3)の具体例としては、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(オクチルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジラウリルフェニルホスファイト、ジイソデシルフェニルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)フェニルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイトなどが挙げられる。

【0022】

【化5】



【0023】式中、R¹⁵は炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～30の芳香族基若しくは置換芳香族基を示し、uは1または2の数を示し、R¹⁶は、uが1の場合、炭素数2～18のアルキレン基またはアリーレン基を示し、uが2の場合、炭素数4～18のアルキルテトライル基を示し、R¹⁵は各々同じでも異なっていてもよく、また、R¹⁵およびR¹⁶の置換基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含む置換基であつてもよい。R¹⁵の例としては、メチル、エチル、プロピル、オクチル、イソオクチル、イソデシル、デシル、ス

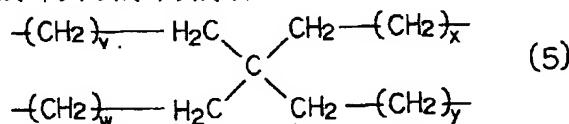
8

テアリル、ラウリル、フェニル、2,3-若しくは4-メチルフェニル、2,4-若しくは2,6-ジメチルフェニル、2,3,6-トリメチルフェニル、2-,3-若しくは4-エチルフェニル、2-,4-若しくは2-1,6-ジエチルフェニル、2,3,6-トリエチルフェニル、2-,3-若しくは4-tert-ブチルフェニル、2,4-若しくは2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチル-6-エチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、2-,3-若しくは4-ノニルフェニル、2,4-ジノニルフェニル、ビフェニル、ナフチル等が挙げられ、中でも置換又は非置換アリール基類が好ましい。またR¹⁶としては、一般式(4)で、u=1のとき、1,2-フェニレン基、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等のポリメチレン基が挙げられる。

【0024】具体例としては、(フェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(フェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-ブタンジオール)ホスファイト等が挙げられる。また、u=2のとき、R¹⁶は一般式(5)に示すペンタエリスリチル構造のテトライル基等が挙げられる。

【0025】

【化6】



【0026】(式中、v、w、xおよびyは、それぞれ50～6の整数を示す。)

9

具体例としては、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジラウリルベンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 3, 6-トリメチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ビフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルベンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0027】亜リン酸トリエステルの中では式(4)のuは1又は2が好ましく、さらには式(4)のu=2で一般式(5)に示すベンタエリスリチル構造のテトライル基等を有するものがより好ましい。その中でも、ビス(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト等がより好ましく、特にはビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト等が好適に使用される。なお、本発明の組成物は、これら亜リン酸トリエステルの分解(加水分解や熱分解等)により生じた化合物を含んでいてもよい。

【0028】ポリカーボネート樹脂としては、ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることによって作られる分歧していくてもよい熱可塑性ポリカーボネート重合体または共重合体である。ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノ

10

ールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-P-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4-ジヒドロキシジフェニルなどが挙げられ、好ましくはビスフェノールAが挙げられる。

【0029】分岐したポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン-3, 1, 3, 5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどを示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシンドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-プロムイサチンなどを前記ジヒドロキシ化合物の一部として用いればよく、使用量は、0. 0 1~10モル%であり、好ましくは0. 1~2モル%である。

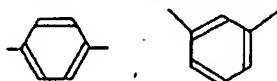
【0030】分子量を調節するには、一価芳香族ヒドロキシ化合物を用いればよく、m-及p-メチルフェノール、m-及びp-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール及びp-長鎖アルキル置換フェノールなどが挙げられる。ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他のジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられる。ポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、16, 000~30, 000であり、好ましくは18, 000~23, 000である。

【0031】成分(D)相溶化剤の添加量は、成分(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して0. 05重量部~10重量部であり、好ましくは0. 1~8重量部、特には0. 3~5重量部が好ましい。成分(D)相溶化剤の量が0. 05重量部より少ないと物性特に機械的強度や難燃性が低下し、10重量部より多いと難燃性、製品の表面外観が低下する。

【0032】本発明における(E)リン酸エステル化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等が挙げられるが、中でも下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。下記一般式(1)中R1~R8はH原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、耐加水分解性を向上させるためには炭素数6以下のアルキ

11

ル基が好ましく、中でも炭素数2以下のアルキル基が、特にメチル基が好ましい。mは0または1以上4以下の整数であり、好ましくは1~3、中でも1が好まし



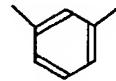
が好ましく、特に

12

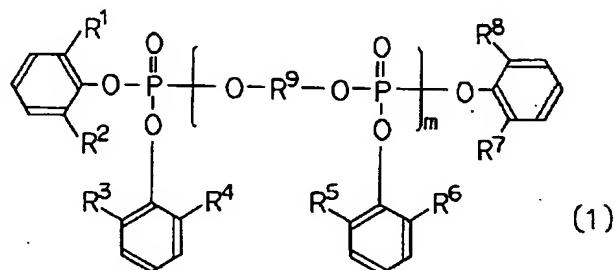
い。R⁹は下記から選ばれる構造を示し、中でも

【0033】

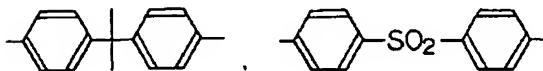
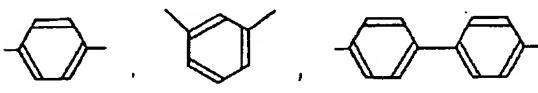
【化7】



が好適である。



R⁹:



【0034】成分(E)の添加量は(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して2~45重量部であり、好ましくは3~40重量部、特に5~30重量部が好ましい。(E)の添加量が2重量部より少ないと組成物の難燃性が不充分になり、45重量部より多いと機械的物性、耐加水分解性、成形性が著しく低下する。

【0035】本発明における(F)強化充填剤としては、有機化合物であっても無機化合物であってもよく、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、ミルドファイバー、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸ジルコニア、窒化ホウ素、炭化珪素、チタン酸カリウム、ウイスカーレ等が挙げられる。また(E)強化充填剤がポリエステル樹脂組成物に混合した後の平均アスペク

40 ト比は3.0以上が好ましく、より好ましくは5.0以上、最も好ましくは10以上である。
【0036】強化充填剤(F)は1種または2種以上が併用され、必要なら、シラン系またはチタン系のカップリング剤等で予備処理しても良い。またカップリング剤とポリエステル樹脂組成物の接着性を向上させるため

に、無水マレイン酸等の酸無水物を添加しても良く、同時に有機過酸化物を添加し更に接着性を促進しても良い。これら強化充填剤(F)の添加量は、成分(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して、0~150重量部が好ましく、さらには10~140重量部が、特に20~130重量部が好ましい。添加量が150重量部より多いと流動性が著しく低下する。

【0037】本発明における(G)滴下防止剤は、燃焼時の樹脂の滴下を防止する性質を有した化合物があり、具体例としては、シリコンオイル、シリカ、アスペクト、フッ素樹脂やタルク、マイカなどの層状珪酸塩等

50

13

が挙げられる。中でも組成物の難燃性の観点から好ましい滴下防止剤として、フッ素含有ポリマー、層状珪酸塩等が挙げられる。成分(G)滴下防止剤の添加量は、成分(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して0.001~1.5重量部であり、好ましくは0.005~1.2重量部が好ましい。成分(G)が0.001重量部より少ないと燃焼中の滴下防止効果が不充分であり、1.5重量部より多いと流動性や機械的物性が低下する。

【0038】フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、フッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素化ポリオレフィンが好ましく、中でもポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体がより好ましく、特にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好適に用いられる。

【0039】本発明に使用するフッ素樹脂は、350°Cにおける溶融粘度が、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{16}$ (poise)のものが好ましく、中でも $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^{15}$ (poise)、特には $1.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{13}$ (poise)のものが好適に用いられる。溶融粘度が 1.0×10^3 (poise)未満であると燃焼時の滴下防止能が不充分であり、 1.0×10^{16} (poise)より大きくなると組成物の流動性が著しく低下する。フッ素樹脂の添加量は、成分(A)と(B)との合計100重量部に対して0.001~1.5重量部であり、好ましくは0.005~1.2重量部、特には0.001~1.0重量部が好ましい。フッ素樹脂の添加量が0.001重量部より少ないと燃焼中の滴下防止効果が不充分であり、1.5重量部より多いと流動性や機械的物性が低下する。

【0040】層状珪酸塩を滴下防止剤として使用することは、ポリエステル樹脂組成物の溶融時の流動性向上させる上で好ましく、層状珪酸塩としては、層状珪酸塩、変性層状珪酸塩(層間に4級有機オニウムカチオンを挿入した層状珪酸塩)、反応性官能基を付与した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が挙げられるが、層状珪酸塩のポリエステル樹脂組成物への分散性および滴下防止能の観点から、変性層状珪酸塩、反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好ましく、特にはエポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、カルボキシル基、酸無水物等の反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好適に用いられる。官能基付与方法としては特に制限はないが、官能化試薬(シランカッ

14

プリング剤)で処理する方法が簡単で好ましい。

【0041】具体例としては、エポキシ基を有するクロロシラン類、カルボキシル基を有するクロロシラン類、メルカプト基を有するクロロシラン類、アミノ基を有するアルコキシラン類、エポキシ基を有するアルコキシラン類等が挙げられるが、中でも3-グリシジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルクロロシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシラン類、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシラン類が好ましい。これら官能化試薬の層状珪酸塩への接触方法は特に制限はないが、通常無溶媒または極性溶媒中での混合により行なうことが好ましい。

【0042】層状珪酸塩の具体例としては、モンモリナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スブチンサイト等のスマクタイト系粘土鉱物、L型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、L型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであってもよい。中でも、モンモリナイト、ヘクトライト等のスマクタイト系粘土鉱物、L型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好ましい。

【0043】本発明に用いられる変性層状珪酸塩の層間に挿入される4級オニウムカチオンに特に制限はないが、好適に使用される具体例としては、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウムなどが挙げられる。

【0044】本発明のポリエステル樹脂組成物における該層状珪酸塩等の成分(G)の添加量は成分(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して0.1~1.5重量部であり、好ましくは0.3~1.2重量部、

50

特には0.5～10重量部が好ましい。成分(G)が0.1重量部より少ないと燃焼中の滴下防止効果が不充分であり、1.5重量部より多いと流動性や機械的物性が極端に低下する。尚、該層状珪酸塩は各々単独で用いてもよく併用してもよい。

【0045】本発明における成分(H)シアヌル酸メラミンは、シアヌル酸とメラミンのほぼ等モル反応物であつて、例えばシアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、90～100℃の温度で攪拌下反応させ、生成した沈殿を濾過することにより得ることができる。シアヌル酸メラミンの粒径は、好ましくは0.01～100ミクロンであり、より好ましくは0.01～500ミクロンである。シアヌル酸メラミンのアミノ基または水酸基の内のいくつかが、他の置換基で置換されていてもよい。

【0046】シアヌル酸メラミンの添加量は成分(A)、(B)および(C)の合計100重量部に対して0～45重量部であり、好ましくは3.0～40重量部、特には5.0～30重量部が好ましい。シアヌル酸メラミンの添加量が、45重量部より多いと韌性や延性を低下させたり、ブリードアウトやプレートアウトを引き起こしたりする。成分(E)と成分(H)シアヌル酸メラミンの比率は、特に限定されるものではないが、通常1.0対9.0～9.0対1.0、中でも2.0対8.0～8.0対2.0、特には2.5対7.5～7.5対2.5が好ましい。

【0047】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造における各成分の混合は特に限定されるものではなく、公知の方法により容易に達成することができ、例えばブレンダーやミキサーなどを使用してドライブレンドする方法、押出機を使用して溶融混合する方法などが挙げられるが、通常スクリュー押出機を使用して溶融混合してストランドの押し出し、ペレット化する方法が適している。具体的には、各成分を一括して溶融混練する方法、特定成分を先に溶融混合する方法等が挙げられるが、中でも機械的物性の観点から、成分(A)ポリエステル樹脂、成分(B)PPE、成分(C)スチレン系樹脂および成分(D)相溶化剤の4成分を先に溶融混合した後に、残りの成分を混合する製造方法が好ましく、特には、成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)と溶媒の4成分を先に溶融混合した後に、残りの成分を混合する製造方法が好ましい。

【0048】溶媒としては、キシレン、トルエン、トリクロロベンゼン、クロロホルム、a-クロロナフタレン等が挙げられるが、腐食性ガス発生の抑制、脱溶媒の容易性の観点から、キシレン、トルエンが好ましく、特にキシレンが好適に用いられる。難燃性ポリエステル樹脂組成物は、他の慣用の成分、例えば光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帶電防止剤、接着促進剤、結晶化促進剤、滑剤、着色剤、発泡剤、可塑剤、増粘剤、防滴

剤、離型剤、衝撃性改良剤、発煙抑制剤などを含み得て、射出成形、押出成形、圧縮成形などの種々の成形法で成形するのが良い。

【0049】本発明による難燃性ポリエステル樹脂組成物は難燃性、機械的物性、耐加水分解性等に優れ、腐食性ガス発生による金型腐食がなく、さらに低比重、流動性に優れることから薄肉あるいは複雑な形状の成形品用途に好適に使用することができる。従って、本発明組成物は電気機器、電子機器あるいはそれ等の部品を製造する材料として好適である。

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

(1) 難燃性：アンダーライターズラボラトリーズ(underwriter's Laboratories Inc.)UL94規格垂直燃焼試験を測定することにより評価した。

(2) 引張物性：ASTM D-638に準拠し引張試験を行い、引張強度(kgf/cm²)を測定した。

(3) 流動性：東洋精機(株)製キャピログラフ1-C(ノズル：1mm径×30mm)を使用し、270℃、 $\gamma=91.2\text{ sec}^{-1}$ における溶融粘度を測定した。但し、PBTに代わりPETを使用した実施例8では280℃における溶融粘度を評価した。

【0051】実施例及び比較例では下記の各成分を使用した。

(a) PBT：ポリブチレンテレフタレート(三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、商品名ノバルドウール、固有粘度1.20)

(b) PET：ポリエチレンテレフタレート(三菱化学(株)製、商品名ノバベックス、固有粘度0.65)

(c) PPE：ポリフェニレンエーテル(三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、商品名ユピース、固有粘度0.36)

【0052】(d) PS：ポリスチレン、HF55、三菱化学(株)製

(e) HIPS：ハイインパクトポリスチレン、HT478、三菱化学(株)製

(f) PMMA：ポリメタクリル酸メチル、BON、旭化成工業(株)製

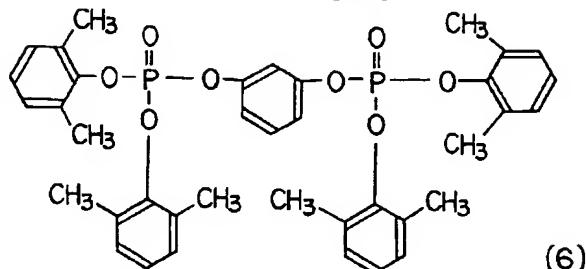
(g) PP：ポリプロピレン、BC06C、三菱化学(株)製

(h) PEP36：ビス(2,6-ジテルト-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(アデカ(株)製、商品名MARKPEP 36)

(i) PC：ポリカーボネート(三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、商品名ノバレックス、固有粘度0.36)

17

(j) リン酸エステル：式(6)で示されるリン酸エステル



18

【0053】
【化8】

【0054】(k) シアヌル酸メラミン：三菱化学
(株) 製

(l) GF：ガラス繊維（日本電気硝子（株）製、エポ

キシシラン処理品、3mmチップドストランド）

(m) ME100：膨潤性合成雲母（コーブケミカル
(株)）

(n) PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業（株）製、四フッ化エチレン樹脂、ポリフロンF
201）

【0055】【実施例1】PBT70重量部、PPE2
4重量部、PS6重量部、PEP36の1重量部をブレ
ンドし、これを30mmのベントタイプ二軸押出機（日
本製鋼所（株）製、二軸押出機ラボTEX30）を使用
してバレル温度270°Cにおいて溶融混練してストラン
ドに押し出した後、ストランドカッターによりペレット
化した。得られたペレットを乾燥後、該ペレット100
重量部に対して、下記構造式-10のリン酸エステル化
合物15重量部、シアヌル酸メラミン15重量部、GF

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
PBT (重量部)	70	70	70	70
PPE (重量部)	24	24	24	24
PS (重量部)	6	6	6	6
HIPS (重量部)				
PEP36 (重量部)	1			
PC (重量部)		2	2	2
リン酸エステル (重量部)	15	15	15	15
GF (重量部)	60	60	60	60
ME100 (重量部)	2	2		
PTFE (重量部)			1	1
シアヌル酸メラミン (重量部)	15	15	15	15
引張強度 (kgf/cm ²)	1180	1190	1190	1180
溶融粘度 (poise)	5500	5800	5800	5800
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0

【0058】【実施例5】実施例1において、シアヌル
酸メラミンを用いず、リン酸エステルの量を15重量部
から30重量部に変更し、ME100の2重量部の代わ

りにPTFE1重量部を用いた以外は実施例1と同様に
ペレット化、射出成形、評価を行った。

【0056】【実施例2】実施例1において、PEP3
6の1重量部に代わりPC2重量部を用いる以外は実施
例1と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【実施例3】実施例2において、ME100の2重量部
に代わりPTFE1重量部を用いる以外は実施例2と同
様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【実施例4】実施例3において、PSに代わりHIPS
を用いる以外は実施例3と同様にペレット化、射出成
形、評価を行った。

【0057】

【表1】

りにPTFE1重量部を用いた以外は実施例1と同様に
ペレット化、射出成形、評価を行った。

50 【実施例6】実施例3において、GFを用いない以外は

19

実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【実施例7】実施例4において、GFを用いない以外は実施例5と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

表-2

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
PBT (重量部)	70	70	70	
PET (重量部)				70
PP (重量部)	24	24	24	24
PS (重量部)	6	6	6	6
PEP36 (重量部)	1			
PC (重量部)		2	2	2
リソルエスチル (重量部)	30	15	30	15
GF (重量部)	60			60
PTFE (重量部)	1	1	1	1
シアヌル酸メラミン (重量部)		15		15
引張強度 (kgf/cm ²)	1170	470	500	1300
溶融粘度 (poise)	4700	2300	1900	5200
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0

【0060】【比較例1】実施例3において、PSを用いせず、PPEの量を24重量部から30重量部に変更した以外は実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【比較例2】実施例3において、PSの量を6重量部から12重量部とし、PPEの量を24重量部から18重量部に変更した以外は実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【比較例3】実施例3において、PSの代わりにPMMA

20

【実施例8】実施例3において、PBTの代わりにPETを用いる以外は実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【0059】

【表2】

Aを用いる以外は実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【比較例4】

実施例3において、PSの代わりにPPを用いる以外は実施例3と同様にペレット化、射出成形、評価を行った。

【0061】

30 【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
PBT (重量部)	70	70	70	70
PPE (重量部)	29.9	18	24	24
PS (重量部)	0.1	12		
PMMA (重量部)			6	
PP (重量部)				6
PC (重量部)	2	2	2	2
リソルエスチル (重量部)	15	15	15	15
GF (重量部)	60	60	60	60
PTFE (重量部)	1	1	1	1
シアヌル酸メラミン (重量部)	15	15	15	15
引張強度 (kgf/cm ²)	1180	1160	1170	1160
溶融粘度 (poise)	5600	5100	5600	5000
難燃性	V-1	V-2	V-2	V-2

【0062】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリエスチル樹脂組成物は、難燃性に極めて優れ、さらに難燃剤に臭素化合物、

塩素化合物を含まないため、成形加工時の腐食性ガスの

21

発生が飛躍的に抑制される。また引張り強度などの機械的性質、耐加水分解性、流動性、寸法安定性に優れ、成形時や長期使用時に昇華物や分解生成物を生じないた

22

め、電気・電子部品等の各種用途に適した樹脂として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C O 8 K 5/524
//(C O 8 L 67/02
71:12
25:02
69:00
27:12)

識別記号

F I
C O 8 K 5/524

マーク(参考)

(72) 発明者 村松 繁

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

F ターム(参考) 4J002 BC033 BC043 BC063 BD125
BD155 BD165 BN153 BN163
CF031 CF041 CF051 CF081
CF181 CG014 CG034 CH072
CL065 DA018 DE078 DE098
DE138 DE148 DE238 DG048
DG058 DH048 DJ008 DJ018
DJ029 DJ059 DK008 DL008
EU189 EW047 EW066 FA045
FA048 FB119 FB139 FB149
FD015 FD018 GN00 GQ01